Das Metastyrol und die beiden Distyrole.

Inaugural-Dissertation

zur

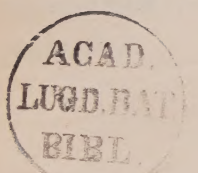
Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig



vorgelegt von

Georg Posnjak

aus **Mohilew** (Rußland).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 8. Februar 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Stobbe,

für die mir stets in reichem Maße zuteil gewordene Anregung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. Das Metastyrol 7
1. Geschichtlicher Überblick 7
2. Allgemeiner Teil 12
a) Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metastyrols 12
b) Kurze Zusammenfassung der Eigenschaften des wahren Metastyrols und Aufklärung der in der Literatur vorhandenen Widersprüche 17
c) Ausarbeitung einer Meßmethode zur Bestimmung des Polymerisationsverlaufs des Styrols 17
d) Polymerisationsverlauf unter dem Einfluß der Wärme . . 21
e) Polymerisationsverlauf unter dem Einfluß des Lichts . . 25
II. Das flüssige und das kristallinische Distyrol 34
1. Allgemeiner Teil 36
2. Experimenteller Teil 43
Das flüssige Distyrol 43
Einwirkung von Brom auf das flüssige Distyrol 44
Gewinnung des α-γ-Diphenyl-γ-methyl-butans 45
Oxydation des flüssigen Distyrols 45
Das feste Distyrol 46
Reduktion des Dibromids des festen Distyrols 47
III. Anhang 48
Zusammenfassung 51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0083

Das Metastyrol.

1. Geschichtlicher Überblick.

Simon[1]) hat, wohl als erster, im Jahre 1839 beobachtet, daß das Styrol sich unter dem Einfluß „der Luft und der Hitze“ in eine gallertartige zähe Masse verwandelt. Er hielt dieses Produkt für ein Oxydationsprodukt des Styrols und bezeichnete es als „Styroloxyd“. Irgendwelche Beweise hierfür hat er nicht erbracht.

Ausführlicher und eingehender haben diesen Umwandlungsprozeß des Styrols J. Blyth und A. W. Hofmann[2]) untersucht. Sie stellten zunächst auf Grund des folgenden, kurz beschriebenen Versuches fest, daß es sich hierbei nicht um eine Oxydation handle.

„Eine kleine Menge Styrol war in einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke Monate lang neben Quecksilber abgesperrt, ohne daß sich das Volumen des Gases entfernt verändert hätte“.[3]) „Wir erkannten bald“, berichten die Verfasser, „daß die Umwandlung des Styrols ohne Aufnahme oder Abgabe irgend eines Elementes erfolgt und lediglich durch eine von der Wärme bewirkte Veränderung der molekularen Konstruktion dieses Körpers bedingt ist. Analyse sowohl als Synthese haben in gleicher Weise dargetan, daß Styrol und die feste glasartige Materie, für welche wir den Namen Metastyrol vorschlagen, dieselbe prozentische Zusammensetzung besitzen“.[4])

---

[1]) Ann. Chem. **31**, 287 (1839).
[2]) Ann. Chem. **53**, 289—329 (1845).
[3]) l. c. p. 312.
[4]) l. c. p. 312.

Daß die Polymerisation des Styrols nicht nur unter dem Einfluß der Wärme, sondern auch unter dem des Lichts erfolgt, wurde ebenfalls zuerst von J. Blyth und A. W. Hofmann erkannt und experimentell einwandfrei, sowohl durch einen Licht- als auch durch einen Dunkelversuch bewiesen. Sie berichten darüber: „Ein Kügelchen (mit Styrol) hängten wir während der heißen Sommermonate in die Sonne. Auch jetzt erfolgte die Umwandlung; allein es waren nunmehr drei Wochen erforderlich, um das zu vollenden, was bei einer Temperatur von 200° beinahe augenblicklich stattfand".[1]) Daß in der Dunkelheit diese Umwandlung nicht erfolgt, begründen sie dadurch, daß eine Probe des Styrols, die fünf Jahre lang in einer dunklen Schrankecke bei Professor Liebig gestanden hatte, sich als ebenso flüssig erwies, wie frisch destilliertes Styrol.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis für die Chemie des Styrols verdanken wir diesen Forschern, nämlich, daß der Umwandlungsprozeß Styrol → Metastyrol umkehrbarer Natur ist. „Erhitzt man das Metastyrol in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe, so wird dieses wieder flüssig und es destilliert ein farbloses Öl über, welches nichts anderes als reines Styrol ist. Bei vorsichtig geleiteter Destillation bleibt kaum eine Spur irgend eines Rückstands in der Retorte".[1]) Das Metastyrol ist nach Blyth und Hofmann ein in allen üblichen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliches Produkt.

Die weiteren Untersuchungen über Metastyrol von M. Berthelot[2]) bestätigten zunächst die Beobachtungen der oben genannten Forscher, vervollständigten sie aber doch in einigen wesentlichen Punkten. Berthelot fand nämlich, daß sich Styrol auch in Lösungen polymerisiert und daß Metastyrol in einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich sei. Erhitzt man z. B. eine Lösung von Styrol in Toluol auf 200°, so entsteht dabei das Metastyrol. Weiterhin fand

[1]) Ann. Chem. **53**, 314 (1845).

[2]) Bull. soc. chim. (2) **6**, 294 (1866).

er, daß konzentrierte Schwefelsäure auf Styrol einwirkt unter Bildung von festen, oder flüssigen, über 300° flüchtigen polymeren Produkten, die aber beim Erhitzen kein Styrol regenerieren. Alkalimetalle haben keinen Einfluß auf das Styrol. Jod wird unter Wärmeentwicklung und unter zeitweiliger Entwicklung von Jodwasserstoffdämpfen von Styrol aufgelöst. War die Wirkung des Jods ausreichend, so wandelt sich das Styrol in eine polymere harzige Masse um.

Ebenso wie die Bildung des Metastyrols wurde auch dessen Zersetzung von Berthelot studiert. Er fand, daß das polymere Produkt bei 300—320° wieder in das gewöhnliche Styrol zurückverwandelt wird.

Zwölf Jahre später hat Krakau[1]) die Polymerisationsprodukte des Styrols untersucht. In Übereinstimmung mit den vorhergenannten Forschern stellte er nochmals fest, daß unter dem Einfluß der Wärme und des Lichts das Styrol in Metastyrol übergeht. Dieses Metastyrol liefert nun bei der Destillation allerdings das Styrol, ferner aber auch (und hierin unterscheiden sich seine Angaben von denen der übrigen Forscher) das „flüssige Distyrol", das früher auf einem anderen synthetischen Wege von Erlenmeyer[2]) dargestellt worden war, und das aber beim Erwärmen nicht wieder in Styrol zerfällt. Ferner beobachtete Krakau, daß die Polymerisation des Styrols durch verschiedene Beimengungen verhindert wird, und zwar besonders stark durch Spuren von Jod, Schwefel und Brom.

Nachdem im Verlauf der nächsten zwei Dezennien nichts weiteres über Metastyrol berichtet worden war, wurden zwei Arbeiten von G. Lemoine[3]) ausgeführt, in denen er den einerseits durch Wärme, andererseits durch Licht bewirkten Polymerisationsprozeß des Styrols messend zu verfolgen versucht. Lemoine hatte nämlich beobachtet, daß das Metastyrol in Styrol löslich sei, und daß sich diese beiden Verbindungen

[1]) Berl. Ber. **11,** 1260 (1878).
[2]) Ann. Chem. **135,** 122 (1865).
[3]) Compt. rend. **125,** 530 (1897); **129,** 719 (1899).

durch fraktionierte Destillation im Vakuum quantitativ voneinander trennen ließen. Er glaubte also, die Menge des bei jedem Polymerisationsprozesse gebildeten Metastyrols nach dieser Methode bestimmen zu können. Die von ihm ermittelten Tatsachen sind die folgenden: Bei gewöhnlicher Temperatur in der Dunkelheit verläuft der Polymerisationsprozeß nur sehr langsam (Bildung von $^1/_2\,\%$ Metastyrol im Laufe eines Jahres). Bei nicht vollständigem Abschluß des Lichts und bei verschiedenen Temperaturen bildet sich zwischen dem Styrol und Metastyrol ein Gleichgewicht, welches abhängig ist von der Temperatur und dem Druck. Weiterhin findet der Verfasser, daß der Polymerisationsprozeß unter dem Einflusse der Wärme nicht gleichmäßig in der Zeiteinheit verläuft, daß die Bildung des Metastyrols in diesem Falle anfangs mit größerer Geschwindigkeit erfolgt, um dann stetig abzunehmen. Am vollständigsten vollzieht sie sich bei 97°.

Für seine Lichtversuche bediente sich Lemoine ausschließlich des Sonnenlichtes. Um zunächst den von ihm aufgestellten Satz, daß eine Substanz nur durch die von ihr absorbierten Strahlen zur Reaktion veranlaßt wird, zu beweisen, hat er die Menge des vom Styrol absorbierten Lichts gemessen und gefundeu, daß eine 4 mm dicke Schicht des Styrols (in planparallelen Glaskuvetten) die wirksamen Strahlen fast vollkommen absorbiert und also eine dahinter aufgestellte Styrolschicht nicht verändert wird. Am wirksamsten erwiesen sich blaue und ultraviolette Strahlen. Ferner hat Lemoine gefunden, daß ein durch Licht erregtes und dann ins Dunkle gebrachte Styrol sich nicht weiter polymerisiere, also keine Nachwirkung der Vorbelichtung stattfinde.

Auch der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeiten des Styrols im Licht wurde gemessen. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion ist, wie später von Goldberg[1]) nach Lemoines Versuchen berechnet wurde,

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1903, S. 44.

$$\frac{K_{T\mp 10}}{K_T} = 1{,}34$$

für das Temperaturgebiet zwischen 3° und 35°.

Der Polymerisationsprozeß des Styrols bestätigt also nach Lemoines Meinung die Ansicht, daß: „le rôle principale de la lumière est d'accélérer une transformation exothermique, qui se serait produit dans l'obscurité à la mème temperature mais beaucoup plus lentement.“ [1])

Die letzte Abhandlung, die über den Polymerisationsprozeß veröffentlicht worden ist, ist die von Kronstein.[2]) Die von Kronstein gemachten Beobachtungen und die von ihm entwickelten Ansichten stehen in einem so großen Widerspruch zu allen bis jetzt erwähnten Darlegungen, daß es geeignet erscheint, etwas näher auf sie einzugehen, um sie dann später kritisieren zu können.

Kronstein unterscheidet allgemein zwei Arten der Polymerisation: erstens eine eutiomorphe, bei der das Polymerisationsprodukt direkt gebildet wird ohne vorangehende Bildung von Zwischenprodukten, und zweitens eine mesomorphe, bei der der Bildung des polymeren Endproduktes die Bildung eines weniger polymeren Zwischenproduktes vorhergeht. Der Typus einer mesomorphen Polymerisation sei die Bildung des Metastyrols aus Styrol.

Nach Kronsteins Ansicht erreicht die erste Phase, die durch eine allmähliche Verdickung des Styrols gekennzeichnet ist, bei der beginnenden Gelatinierung ihr Ende. Das Produkt dieser Reaktion ist in Benzol löslich und aus dieser Lösung durch Alkohol wieder fällbar. Es soll das Zwischenprodukt der Polymerisationsreaktion sein und wird als „Polystyrol“ bezeichnet. In der zweiten Phase wird dann durch eine Reaktion zwischen diesem Polystyrol und dem noch unverändert vorhandenen monomeren Styrol das glasartige Metastyrol erzeugt, welches nunmehr in Benzol und anderen Flüssigkeiten unlöslich ist und sich also wie das Hofmannsche

[1]) Compt. rend. **129,** 722 (1899).

[2]) Berl. Ber. **35,** 4150—4157 (1902).

Metastyrol verhält. Durch Annahme der Existenz des Polystyrols glaubt Kronstein also alle die Differenzen über die Löslichkeit des Metastyrols in den Angaben von Hofmann und Blyth einerseits und von Berthelot und Lemoine andererseits erklären zu können.

2. Allgemeiner Teil.

a) Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metastyrols.

Überblicken wir nun die von allen diesen Forschern gewonnenen Resultate, so ergeben sich sowohl über den Zustand des Metastyrols, also auch über die Prozesse der Polymerisation und der Depolymerisation eine große Anzahl von Widersprüchen, von denen die besonders auffälligen hier nochmals kurz zusammengefaßt seien. Während die einen Forscher das Metastyrol als einen glasartigen, festen, fast unlöslichen Körper bezeichnen, beschreiben andere Forscher denselben Körper als gelatinös oder gallertartig, in Benzol, Styrol und anderen Kohlenwasserstoffen löslich. Weitaus die Mehrzahl der Forscher hat als einziges Polymerisationsprodukt des Styrols das Metastyrol gefunden, Kronstein dagegen glaubt noch ein anderes Polymeres, das „Polystyrol“ beobachtet zu haben. Bei allen Untersuchungen wurde gefunden, daß Metastyrol bei der Depolymerisation nur Styrol liefert, nur Krakau behauptet, daß auch das flüssige Distyrol dabei aufträte.

Alle diese Widersprüche aufzuklären und den Polymerisationsprozeß des Styrols von neuen Gesichtspunkten aus mit anderen Hilfsmitteln zu studieren, waren die Hauptgründe für die folgende Untersuchung. Es galt also, zunächst Klarheit zu schaffen über die wahre Natur des Polymerisationsproduktes und wenn irgend möglich ein einheitliches, reines Metastyrol herzustellen. Dies gelingt leicht, wenn man die sowohl durch Erwärmung als auch durch Belichtung hergestellten „sogenannten Metastyrole“ in ihren oben ge-

bildeten verschiedenen Zuständen in Benzol löst und die resultierende klare Flüssigkeit mit Alkohol versetzt. Hierbei fallen zunächst zähe Flöckchen aus, die sich bald zu einer porösen schwammähnlichen Masse zusammenballen. Wird diese Masse dann noch mehrmals in gleicher Weise umgefällt, so erhält man schließlich ein weißes, festes Produkt, das sich gut pulverisieren läßt. Alle Versuche, es in kristallinische Form überzuführen, blieben erfolglos. Dieses amorphe Produkt bezeichnen wir als reines Metastyrol. Es löst sich in Styrol, Benzol, Nitrobenzol, in geschmolzenem Naphtalin und in Tetrachlorkohlenstoff verhältnismäßig gut auf. Zur Ermittlung seines Molekurlargewichtes bedienten wir uns der ebullioskopischen Methode.

Lösungsmittel; Tetrachlorkohlenstoff.
$K = 48$.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.
21,3	0,3297	0,005	—
—	0,7097	0,000	—

Hiernach verursacht also das reine Metastyrol keine Siedepunktserhöhung, ebenso wenig wie eine ganze Reihe anderer als kolloid bekannter Substanzen, z. B. die Gelatine, die Kieselsäure, Dextrin, Gummi, Stärke, Arsentrisulfidhydrosol, Quecksilbersulfidhydrosol, Zinnsäurehydrosol usw.)[1] Vergleicht man ferner die Eigenschaften dieser Kolloide mit den Eigenschaften des Metastyrols, seine Nichtkristallisierbarkeit, seine Fällbarkeit aus Lösungen auf Zusatz gewisser Stoffe, ferner den charakteristischen Verlauf der Ausfällung, der vollkommen einer Koagulation gleicht, so ist man berechtigt, das Metastyrol als einen „kolloiden" Körper, oder als einen „Körper im kolloiden Zustand"[2] zu bezeichnen.

[1]) Wolfg. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, S. 173.

[2]) Es ist besser zu sagen ein „Körper im kolloiden Zustand" als „kolloider" Körper, denn es gibt Stoffe, die sich sowohl als Kolloide als auch als Kristalloide verhalten können.

Versetzt man pulverisiertes Metastyrol mit der gleichen Gewichtsmenge Styrol, so wird das letztere allmählich vom Metastyrol aufgesaugt — absorbiert. Das vorher weiße, undurchsichtige Pulver wird hierbei zuerst durchscheinend und wandelt sich allmählich in eine homogene, gelatinöse, oder gallerartig zähe, durchsichtige Masse um.

Wurde das Metastyrol mit weniger Styrol, mit ca. 25 % versetzt, so entsteht zwar auch eine durchsichtige Masse, aber nicht von zäher, sondern von fester glasartiger Konsistenz.

Dieselben Produkte, die Gallerten und die glasigen Massen, erhält man auch aus Metastyrol und anderen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol, Toluol, ferner auch mit Tetrachlorkohlenstoff.

Erhitzt man reines, festes Metastyrol, so ändert die Masse zunächst bei einer Temperatur von etwas über 200° ihr Aussehen. Sie beginnt zu erweichen, durchsichtig zu werden und sich aufzublähen. Bei ca. 320° beginnt die Substanz in reichlichen Mengen zu destillieren. Das übergegangene Produkt, einer erneuten Destillation unterworfen, ist reines bei 144° siedendes Styrol. Destilliert man dagegen eine der eben beschriebenen gallertartigen Massen, so entweicht zunächst bei ca. 140° Styrol und erst wenn die Hauptmenge des Styrols übergegangen ist, beginnt bei ca. 200° die Masse zu erweichen, sich aufzublähen und sich bei 320° in Styrol zu zersetzen, das nunmehr in Strömen überdestilliert. Der Destillationsprozeß der gallertartigen Substanz gliedert sich also in zwei Perioden. In der ersten Periode entweicht glatt das Styrol. Es ist dasjenige Styrol, das im Metastyrol gelöst war, oder umgekehrt, in dem das Metastyrol gelöst war.

Die zweite Periode besteht in der Zersetzung des rückständigen Metastyrols.

Die beiden Perioden des Erhitzungsprozesses sind der Temperatur nach ziemlich scharf von einander geschieden. Die erste reicht bis 150°, die zweite erstreckt sich von

über 200—320°. Zwischen diesen beiden Perioden von 150—200° erhält man nur ein sehr spärliches Destillat von Styrol.

Um noch auf anderem Wege zu beweisen, daß das glasartige Metastyrol nur eine Lösung von Styrol in Metastyrol darstellt, führten wir eine Molekulargewichtsbestimmung wiederum auf ebullioskopischem Wege aus. Während das Metastyrol als ein im kolloiden Zustand befindlicher Körper keine Siedepunktserhöhung verursacht, mußte die feste Lösung von nicht kolloidalem Styrol in Metastyrol eine Siedepunktserhöhung liefern. Zur Verwendung gelangte ein festes glasiges Metastyrol, das von der Firma C. A. F. Kahlbaum-Berlin im Sommer 1908 bezogen war.

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. $K = 48$.

Lösungsm.	Substanz	Δ	M.-G. gef.	M.-G. ber. $(C_8H_8)_{10}$
37,0	0,2942	0,037	1032	
37,0	0,9477	0,115	1069	1040
39,5	0,5224	0,070	907	

Man erkennt, daß eine Siedepunktserhöhung beobachtet worden ist. Diese Erhöhung weist aber nicht etwa darauf hin, daß das Kahlbaumsche Metastyrol die aus den Δ-Werten berechnete Formel $(C_8H_8)_{10}$ hat, sondern zeigt uns, daß dieses Präparat neben 90% reinem Metastyrol 10% des flüssigen Styrols enthält.

Das pulverförmige, reine Metastyrol verhält sich wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff; er addiert kein Brom und entfärbt Kaliumpermanganatlösung nur äußerst langsam. Da nun das Styrol als ungesättigte Verbindung durch die genannten Reagentien sehr leicht angegriffen wird, kann man auch auf chemischem Wege nachweisen, daß die Metastyrolpräparate verschiedener Konsistenz Beimengungen von Styrol enthalten. Zu diesem Zweck versetzten wir gleichkonzen-

trierte Lösungen von Styrol, von glasartigem Metastyrol und von reinem Metastyrol in Tetrachlorkohlenstoff unter beständigem Schütteln mit je einem Tropfen sodaalkalischer Permanganatlösung und maßen die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung.

Entfärbung trat ein bei Zugabe von	Styrol	Glasartiges Metastyrol	Pulverförmiges Metastyrol
	nach	nach	nach
1 Tropfen	10 Sek.	40 Sek.	650 Sek.
2 „	13 „	60 „	1200 „
3 „	17 „	130 „	2560 „

Man erkennt, daß das reine Styrol in wenigen Sekunden, das glasartige, Styrol enthaltende Metastyrol in 4—8facher Zeit, das reine Metastyrol in ca. 60—150 mal längerer Zeit oxydiert wird, das letztere fast ebenso langsam, wie der als Lösungsmittel dienende Tetrachlorkohlenstoff.

Ganz analog verhalten sich die drei Lösungen gegen Brom. Styrol entfärbt Bromlösung schneller als glasartiges Metastyrol, und glasartiges schneller als pulverförmiges Metastyrol.

Will man das chemische Verhalten des Metastyrols durch eine Strukturformel zum Ausdruck bringen, so muß man zweierlei berücksichtigen. Erstens darf die Formel keine Doppelbindungen enthalten, und zweitens muß die Styrolstruktur möglichst unverändert erhalten sein, da das Metastyrol bei höherer Temperatur Styrol regeneriert.

Für $(C_8H_8)_4$ käme etwa in Betracht die zyklische Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_2—CH(C_6H_5)—CH_2 \\ \quad\quad\quad\

b) Kurze Zusammenfassung der Eigenschaften des wahren Metastyrols und Aufklärung der in der Literatur vorhandenen Widersprüche.

An der Hand der Erkenntnis der wahren Natur des Metastyrols kann man die bisherigen widersprechenden Angaben früherer Forscher über diese Substanz ohne weiteres kontrollieren.

Blyth und Hofmann hatten ein glasartiges Metastyrol in den Händen, das entsteht wenn man etwa 80 Gewichtsteile Metastyrol mit ca. 20 Gewichtsteilen Styrol versetzt. Diese Masse ist sehr hart; ihre Auflösung beansprucht lange Zeit, weil ja die Oberfläche, an der das Lösungsmittel angreifen kann, d. h. also der Verteilungszustand der Substanz, nur sehr klein ist.

Berthelot und Lemoine arbeiteten mit der gelatinösen oder gallertartigen Substanz, die man leicht aus gleichen Gewichtsteilen reinen Metastyrols und Styrols erhält. Natürlich ist eine solche Substanz auch verhältnismäßig leicht löslich. Kronstein schließlich operierte mit sämtlichen sogenannten Modifikationen; sein „Polystyrol", das sogenannte Zwischenprodukt zwischen Styrol und Metastyrol, ist nichts anderes als reines Metastyrol, also gerade das Endprodukt der Polymerisation. Wir haben es genau nach seinen Angaben hergestellt und mit dem von uns als reines Metastyrol charakterisierten Produkt für identisch befunden.

Das Kronsteinsche „Endprodukt der Polymerisation," die glasartige Masse, ist dasselbe Produkt, mit dem Hofmann und Blyth gearbeitet haben.

c) Ausarbeitung einer Meßmethode zur Bestimmung des Polymerisationsverlaufs des Styrols.

Nachdem wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metastyrols erkannt hatten, wandten wir uns dem Studium des Polymerisationsprozesses des Styrols zu, besonders in der Absicht, die Geschwindigkeit dieser Reaktion

unter den verschiedensten Bedingungen zu erforschen. Hierzu war aber unbedingt erforderlich, eine Methode ausfindig zu machen, die gestattet, die Quantität des im Styrol gelösten Metastyrols in jedem Zeitpunkte der Polymerisationsreaktion zu bestimmen.

Die oben erwähnte Lemoinesche Methode konnte nicht in Betracht kommen, da sie auf Grund unrichtiger Voraussetzungen über die Natur des Metastyrols und über dessen quantitative Trennung von Styrol durch Vakuumdestillation ausgearbeitet worden war; hingegen erschien eine andere Methode mehr Aussicht auf Erfolg zu haben.

Das Styrol, eine anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit, wird bei fortschreitender Polymerisation immer zähflüssiger und schließlich vollkommen hart. Man durfte also erwarten, den Grad der Polymerisation mit Hilfe von Viskositätsmessungen, d. h. durch Messung der Ausflußgeschwindigkeiten des Styrols in den verschiedenen Stadien seines Umwandlungsprozesses bestimmen zu können. Die ersten Versuche, die mit einem von W. Ostwald[1]) konstruierten Apparate und mit den dazu gehörigen Reibungsröhrchen ausgeführt wurden, bestätigten unsere Voraussicht.

Wir füllten in zwei Reibungsröhrchen je 3 ccm frisch destillierten Styrols, exponierten es dem Tageslicht und bestimmten die Viskosität, d. h. also die Ausflußgeschwindigkeit der beiden Styrolproben I und II aus den Kapillaren der Röhrchen nach gewissen Zeiten bei 25° im Verlaufe von $2^1/_2$ Monaten. Die Werte der verschiedenen Ablesungen sind in der folgenden Tabelle enthalten. Z^{25} bedeutet die Ausflußzeit bei 25° in Sekunden.

Belichtungsdauer in Tagen	Z^{25} Kapillare I	Z^{25} Kapillare II
0	63,3 Sek.	54,0 Sek.
3	63,8 „	54,6 „
8	64,2 „	55,6 „

[1]) W. Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, S. 260.

Belichtungsdauer in Tagen	Z^{25} Kapillare I	Z^{25} Kapillare II
10	64,6 „	56,2 „
55[1])	355,0 „	305,0 „
57	369,0 „	307,0 „
64	419,0 „	340,0 „
66	450,0 „	352,0 „
71	550,0 „	450,0 „
74	610,0 „	505,0 „

Rechnet man diese Zahlen derart um, daß man die erste Ausflußgeschwindigkeit in jeder Kapillare gleich 1 setzt und die späteren Werte durch den Anfangswert dividiert, so erhält man vergleichbare Werte.

Belichtungsdauer in Tagen	Relative Ausflußgeschwindigkeiten	
	in Kapillare I	in Kapillare II
0	1,00	1,00
8	1,01	1,02
10	1,02	1,04
55	5,60	5,64
57	5,83	5,68
64	6,62	6,29
66	7,10	6,51
71	8,69	8,33
74	9,63	9,35

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werten ist eine sehr befriedigende für einen vorläufigen Versuch, bei dem die Lichtintensitäten nicht konstant gehalten wurden.

Da man nun aber aus diesen Messungen nur ein oberflächliches qualitatives Bild des Polymerisationsprozesses erhält, mußten wir sie durch andere Versuche ergänzen, bei welchen die Quantität des nach gewissen Perioden gebildeten Metastyrols direkt zu bestimmen war.

[1]) Zwischen dem 10. und 55. Tage wurden der Ferien wegen keine Messungen ausgeführt.

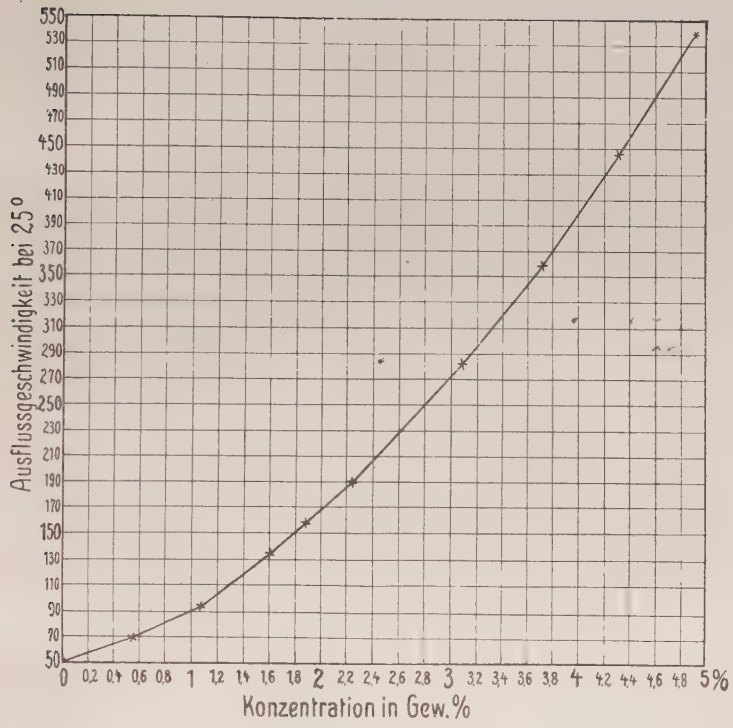
Zu diesem Zweck bereiteten wir uns verschieden konzentrierte Lösungen des reinen Metastyrols in frisch destilliertem Styrol unter Ausschluß des Lichts und maßen ihre Ausflußgeschwindigkeit.

Styrollösung: Gehalt an Metastyrol in Gew.-Proz.	Z^{25}
0,00	50,0 Sek.
0,53	69,0 „
1,06	96,0 „
1,58	136,0 „
1,86	160,0 „
2,23	190,0 „
3,19	283,0 „
3,70	358,0 „
4,29	445,0 „
4,90	538,0 „

Diese Werte wurden in ein Koordinatensystem eingetragen, auf die Abszisse die Konzentration der Lösung in Gewichtsprozenten, auf die Ordinate die Ausflußgeschwindigkeiten bei 25°. So konnte man eine Kurve konstruieren, nach welcher aus der Ausflußgeschwindigkeit irgend einer Metastyrol-Styrollösung sofort der Gehalt an Metastyrol in Prozenten zu ermitteln war. (Vergl. Tafel I.)

Selbstverständlich mußten alle Versuche mit derselben Kapillare ausgeführt werden, nach welcher die Tabelle aufgestellt worden war. Die Methode ist außerordentlich exakt und bequem. Wir gingen nicht über einen Gehalt von 5 % Metastyrol hinaus, da eine höher konzentrierte Lösung zu viskos wurde und daher noch größere, d. h. auch ungenauere Ausflußwerte ergab.[1])

[1]) Die Tabelle geht nur bis ca. 5 %. Aber auch ein höherer Polymerisationsgrad läßt sich nach dieser Tabelle leicht ermitteln. Dazu entnimmt man der polymerisierten Lösung eine bestimmte Menge und verdünnt sie auf das 2-, 3-fache usw. Dann bestimmt man die Ausflußgeschwindigkeit und findet, daß dieser Ausflußgeschwindigkeit ein Gehalt



Tafel I.

d) Polymerisationsverlauf unter dem Einfluß der Wärme.

Der Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Wärme stellten sich anfangs große Schwierigkeiten entgegen. Ein jeder Versuch ergab verschiedene abweichende Resultate, obwohl wir die Bedingungen nach Möglichkeit gleich wählten, stets dieselbe Menge Styrol, dieselben Gefäße verwendeten und die Temperatur auch stets die gleiche war. Erst später gelang es, die Quelle der Differenzen zu ermitteln. Sie sind dadurch begründet, daß für einige

---

von z. B. 3,50 % entspricht. Hat man beispielsweise mit der fünffachen Menge verdünnt, so ist mit 5 zu multiplizieren. Der Gehalt an Metastyrol ist dann also $3{,}50 \cdot 5 = 17{,}50$ %.

Versuche frisch destilliertes Styrol und in den anderen Fällen ein Styrol von älterer Herkunft verwendet wurde. Wir führen aus der großen Zahl der Messungen nur einige besonders charakteristische an:

I. Versuchsobjekt ist ein Styrol, das 14 Tage nach der letzten Rektifikation in einer braunen Flasche vor Licht geschützt, aufbewahrt worden war. Versuchstemperatur 200°. (Nitrobenzolbad.) Viskositätsmessung bei 25°.

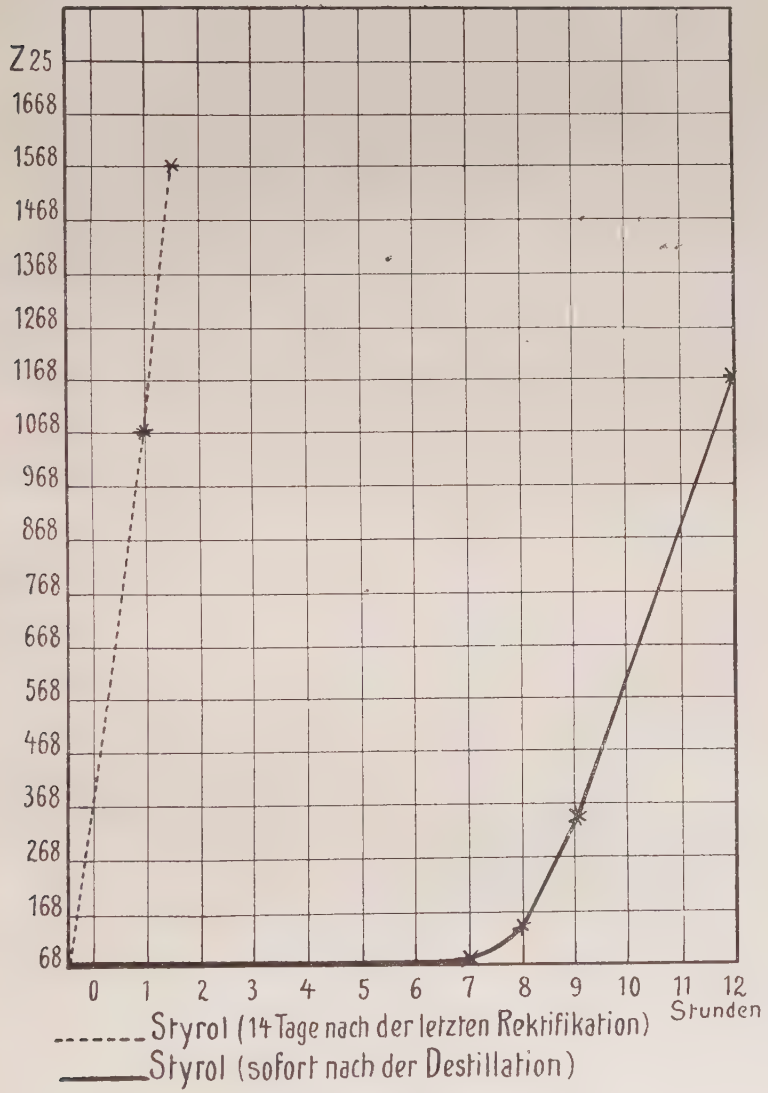
Erwärmungsdauer	Z^{25}
0,0 Stunden	68,0 Sekunden
1,0 „	1070,0 „
1,5 „	1585,0 „

II. Versuchsobjekt: Frisch destilliertes Styrol, bei derselben Temperatur und in demselben Gefäß gemessen.

Erwärmungsdauer	Z^{25}
0,0 Stunden	68,0 Sekunden
1,0 „	68,1 „
2,0 „	68,3 „
4,0 „	69,0 „
7,0 „	77,1 „
8,0 „	144,5 „
9,0 „	337,0 „
12,0 „	1170,0 „

Während in der ersten Styrolprobe die Polymerisation mit Heftigkeit sofort einsetzte und schon nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden einen solchen Betrag erreichte, der durch die Ausflußgeschwindigkeit von 1585,0 Sek. ausgedrückt wird, verlief der Polymerisationsprozeß im zweiten Versuch viel langsamer und auch nicht gleichmäßig in der Zeitdauer, sondern mit zunehmender Geschwindigkeit. Die Differenz der beiden Versuche wird durch die folgende Kurventafel II, auf der die Abszisse die Erwärmungsdauer, die

Ordinate die Ausflußzeiten darstellen, recht anschaulich zum Ausdruck gebracht.



Tafel II.

Wir müssen also annehmen, daß das ältere Styrol für die Polymerisation bereits prädisponiert war, daß sich in ihm in der Zeit nach der letzten Rektifikation etwa ein Autokatalysator[1]) oder ein „Polymerisationskern" gebildet hat, der nunmehr die Polymerisation in außerordentlicher Weise beschleunigt.

Um diese Auffassung nun einwandfrei zu bestätigen, wurden zwei genau gleiche Gefäße von gleichem Fassungsvermögen mit je 10 ccm Styrol gefüllt und in demselben Bad gleichzeitig auf 90° erwärmt. Wir wählten absichtlich eine andere niedrigere Temperatur als bei den zwei ersten Versuchen, um die Messungen zu erleichtern. Gefäß I wurde mit einem Styrol beschickt, das 14 Tage vorher destilliert und seitdem in einer braunen Flasche aufbewahrt wurde. Gefäß II wurde mit unmittelbar vor dem Versuch destilliertem Styrol gefüllt.

Erwärmungsdauer	I Z^{52}	II Z^{25}
0,0 Stunden	68,0 Sekunden	68,0 Sekunden
2,0 „	570,0 „	70,5 „
3,5 „	1292,0 „	180,0 „

Also auch hier dasselbe Bild. Das ältere Styrol erlangt nach 3,5 Stunden eine ca. 20mal größere Ausflußdauer im Vergleich zur Anfangsausflußgeschwindigkeit, während das frische Styrol seine Ausflußdauer nur kaum verdreifacht hat. Deutlicher als durch diese Versuche kann die mit der Zeit fortschreitende Prädisposition des Styrols zur Polymerisation, d. h. der autokatalytische Charakter des Prozesses kaum bewiesen werden. Die Angaben Lemoines, daß die Polymerisation in der Wärme erst schneller verläuft, um dann abzunehmen, gelten nicht für frisch destilliertes Styrol. Lemoine wird wahrscheinlich mit einem älteren, bereits prädisponierten Styrolpräparat gearbeitet haben.

[1]) A. Genthe, Z. f. angew. Chem. 1906, p. 2087.

e) Polymerisationsverlauf unter dem Einfluß des Lichts.

Weit umfangreicher als die bisherigen Versuche gestalteten sich die Studien über die Polymerisation des Styrols unter der Einwirkung des Lichts.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von der Firma W. C. Heraeus, Hanau. Diese Lampe liefert nach Angaben der Firma bei 85 Volt und 5 Ampère eine mittlere räumliche Lichtstärke von ca. 1000 Hefnerkerzen. Sie wurde vor Beginn eines jeden Belichtungsversuches etwa eine viertel bis eine halbe Stunde in Betrieb gesetzt, bis zur Einstellung eines ruhigen konstanten Lichts. Wir beschreiben mehrere unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche, um das Wesen des Prozesses eingehend zu schildern.

Erster Versuch.

Bei diesem ersten Versuche wurden zwei mit frisch destilliertem Styrol gefüllte Gefäße gleichzeitig in einer Entfernung von 14 cm von der Lichtquelle bestrahlt. Das Gefäß Nr. I war ein Reagenzrohr aus Quarz (Durchmesser 10 mm, Höhe 105 mm), das Gefäß II war ein gewöhnliches Reagenzrohr aus Glas von gleichen Dimensionen. Im ersten Gefäß kamen also die Strahlen bis zu etwa 190 $\mu\mu$, im zweiten nur die Strahlen bis zu 350 $\mu\mu$ zur Wirkung. Die Flüssigkeit wurde in beiden Gefäßen, allein durch die Strahlung der Lampe bis auf 40° erwärmt.

Folgende Tabelle veranschaulicht die Resultate der Viskositätsmessungen. (Z^{25} Ausflußgeschwindigkeit bei 25°.)

Belichtungsdauer	Im Quarzgefäß Z^{25}	Im Glasgefäß Z^{25}
0 Stunden	68,5 Sekunden	68,5 Sekunden
4,5 „	94,0 „	92,0 „
7,0 „	130,0 „	—
9,5 „	**155,0** „	—
10,0 „	—	130,0 „
12,0 „	**155,0** „	—
14,5 „	170,0 „	—
15,5 „	—	175,0 „

Bei einem Vergleich der Werte beider Reihen fällt zunächst auf, daß die Ausflußgeschwindigkeiten der beiden belichteten Flüssigkeiten nach gleichen Zeiten annähernd gleich sind. Man könnte hieraus folgern, daß auch die Polymerisationsgeschwindigkeiten in dem Quarz- und in dem Glaßgefäß gleich seien, und daß also die Strahlen verschiedener Wellenlänge den gleichen Einfluß auf das Styrol ausübten. Ein solcher Schluß ist aber nicht berechtigt, da schon eine rein äußerliche Betrachtung die Verschiedenheit der Gefäßinhalte nach der Belichtung offenbart. Während nämlich die Flüssigkeit im Glasgefäß bis zum Schluß der Belichtung klar und durchsichtig geblieben war, hatte sich im Quarzgefäß an der dem Lichte zugekehrten Wandung schon nach 9,5 Stunden gallertartiges Metastyrol in Form eines dünnen Häutchens niedergeschlagen. Dieses Metastyrol, das sich also der Viskositätsmessung entzieht, erhöht aber den Betrag des polymerisierten Styrols sehr beträchtlich und weist daher gerade auf einen sehr energischen Polymerisationsverlauf hin. Die Polymerisation verläuft eben bei der Wirkung der ultravioletten Strahlen so schnell, daß ein Ausgleich der Konzentrationen zwischen den äußeren und inneren Flüssigkeitsschichten durch Diffusion nicht rasch genug stattfinden kann, und daß also eine Ausscheidung des Metastyrols folgen muß. In dem Glasgefäß, dessen Wände den größten Teil des Ultravioletts absorbieren, findet dagegen der Polymerisationsprozeß viel langsamer statt, sodaß der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede zwischen den äußeren und inneren Flüssigkeitsschichten schnell genug erfolgen kann und also das gebildete Metastyrol Zeit hat, mit dem Styrol eine klare homogene Lösung zu bilden.

Da nun, wie erwähnt, diese Lichtversuche bei einer Temperatur von 40^0 ausgeführt wurden, mußte nun nachgewiesen werden, daß nicht etwa die Temperaturerhöhung allein, sondern vornehmlich nur das Licht die Polymerisation bewirkt. Wir haben daher zu verschiedenen Zeiten die

Viskosität eines frisch destillierten Styrols bestimmt. Es wurde für diesen Versuch 20 Stunden lang unter vollständigem Ausschluß des Lichts bei 40° aufbewahrt.

Erwärmungsdauer	Z^{25}
0,0 Stunden	68,5 Sekunden
6,75 „	68,5 „
14,0 „	68,5 „
20,0 „	68,5 „

Der Versuch ergibt also, daß in der Dunkelheit bei 40° innerhalb 20 Stunden keine meßbare Polymerisation stattfindet.

Zweiter Versuch.

Aus dem vorangehenden Versuche ergab sich, daß bei exakten Messungen der Photopolymerisation des Styrols in Quarzgefäßen ein gutes Durchmischen der Flüssigkeit absolut notwendig ist. Um dies zu erreichen, haben wir ein Quarzgefäß von weit größeren Dimensionen (200 mm Länge und 27 mm Durchmesser) konstruieren lassen, um darin einen Platinrührer, wie er zu Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode[1]) verwendet wird, durch einen Elektromagneten in Betrieb zu setzen. Dieses Gefäß wurde mit 30 ccm Styrol beschickt, sodaß die Rührflächen beim Heben des Rührers noch gerade mit Styrol bedeckt waren. Der Abstand des Gefäßes von der Lampe betrug 14 cm.

Bevor jedoch die Resultate der Messungen angegeben werden, ist es zweckmäßig, zunächst wieder die äußere Veränderung der belichteten Flüssigkeit von der 12.—14. Belichtungsstunde an zu beschreiben. Nach dieser Zeit zeigte sich nämlich über der Oberfläche der Flüssigkeit an der oberen Gefäßwand eine feine durchscheinende Schicht von Metastyrol. Diese Schicht vermehrte sich im weiteren Verlauf der Messungen, sie wurde von dem springenden Rührer

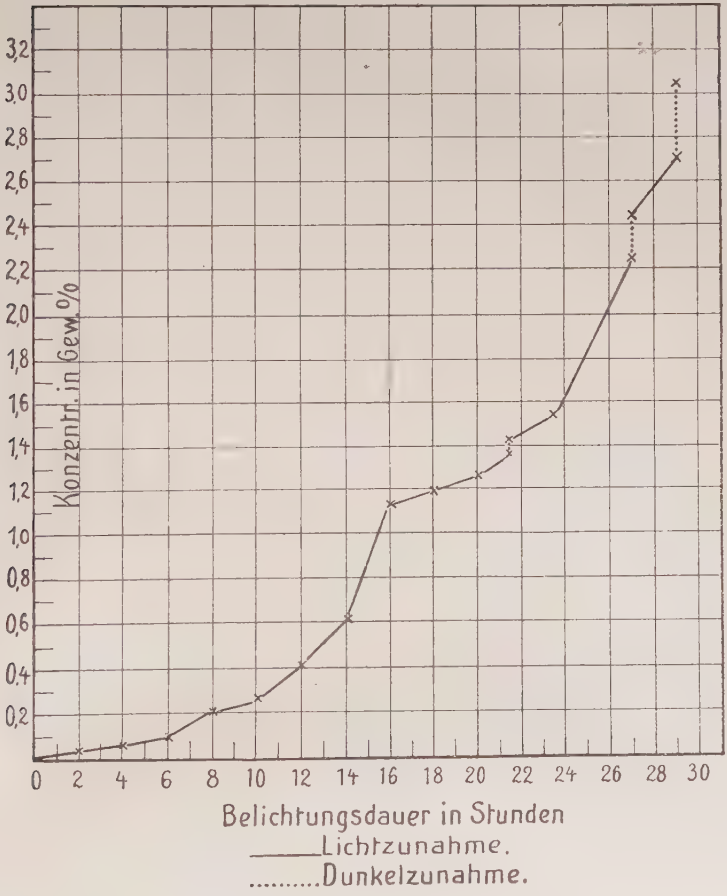
[1]) E. Beckmann; Z. physik. Chem. **44**, 169 (1903).

gerieben und dadurch fortwährend kleine Flöckchen Metastyrol abgerissen, die dann in die Flüssigkeit hinunterfielen und selbstverständlich eine Messung der Ausflußgeschwindigkeit sehr erschwerten.

Wir sehen also, daß die Wirkung des Rührers zwar ausreicht, um die Diffusion des in der Flüssigkeitsschicht gebildeten Metastyrols mit dem unveränderten Styrol herbeizuführen, daß hingegen an anderer Stelle des Gefäßes doch stets Metastyrol abgeschieden wird. Das letztere wird verursacht durch eine partielle Verdunstung des Styrols bei der Temperatur von 40°. Das verdunstende Styrol kondensiert sich an den oberen kälteren Teilen des Quarzgefäßes und läuft in Form eines äußerst feinen flüssigen Häutchens hinunter, welches nun wegen seiner großen Dünnheit sehr schnell durch die Lichtstrahlen zu Metastyrol polymerisiert wird. Trotz dieser Komplikation haben wir doch wenigstens die in der Flüssigkeit gelösten Metastyrolanteile nach unserer Methode bestimmt und also die ungelösten und außerhalb der Flüssigkeit gebildeten Metastyrolanteile außer acht gelassen. Die folgende Tabelle gibt hierüber die nötigen Aufschlüsse.

Belichtungsdauer	Z^{25}	Gewichtsprozente Metastyrol	Bemerkungen
0,0 Stdn.	50,0	0,0	
2,0 „	51,0	0,04	
4,0 „	52,5	0,06	
6,0 „	54,0	0,10	
8,0 „	58,0	0,22	
10,0 „	60,0	0,28	
12,0 „	71,0	0,42	An der von der Lichtquelle entferntesten hinteren Wand des Quarzgefäßes entsteht eine feine weiße Haut von Metastyrol.
14,0 „	78,0	0,62	
16,0 „	99,0	1,14	
18,0 „	105,0	1,2	In der Flüssigkeit schwimmen kleine Teilchen der Metastyrolgallerte.
20,0 „	109,0	1,28	
21,5 „	116,0	1,36	
	[122,0]	1,42	Zunahme in der Dunkelheitspause bei 12stündiger Unterbrechung des Versuchs.

Belichtungsdauer	Z^{25}	Gewichtsprozente Metastyrol	Bemerkungen
23,5 Stdn.	131,0	1,54	Beträchtliche Zunahme von Gallertteilchen.
27,0 „	203,0	2,34	
	[212,0]	2,44	Zunahme in der Dunkelheitspause bei 12stündiger Unterbrechung des Versuchs.
29,0 „	242,0	2,7	
	[277,0]	3,05	Messung nach 48stündiger Dunkelheitspause.



Tafel III.

Der Versuch wurde abgebrochen, da die Gallertteilchen eine Messung unmöglich machten.

Der besseren Anschaulichkeit halber haben wir die Zahlenwerte auf ein Koordinatensystem übertragen, in dem auf der Abszisse die Belichtungsdauer in Stunden, auf der Ordinate die Konzentration des entstandenen Metastyrols in Gewichtsprozenten aufgetragen wurde. (Taf. III.) Schon in der Tabelle, aber noch mehr in der Kurve fällt vor allem auf, daß der Polymerisationsprozeß nicht gleichmäßig in der Zeiteinheit verläuft. Je mehr die Belichtungsdauer fortschreitet, um so energischer verläuft die Reaktion, gerade so wie bei der durch die Wärme verursachten Polymerisation. Ferner wurde hier die Beobachtung gemacht, daß sich das Styrol auch bei Unterbrechung des Versuches auch in der Dunkelheit weiter polymerisiert; wir haben daher die Ausflußgeschwindigkeiten nach einer solchen Dunkelheitspause bestimmt. Sie sind in der Tabelle in eckigen Klammern verzeichnet und auf der Kurve durch punktierte Linien angedeutet.

Dritter Versuch.

Um die im II. Versuch geschilderten Übelstände, die das Bild des Polymerisationsprozesses trübten, zu vermeiden, haben wir folgende Anordnungen getroffen. Zunächst stellten wir zur Abschwächung der Lichtstärke das Belichtungsgefäß statt in 14 cm Entfernung von der Lampe nunmehr in 28 cm Entfernung auf. Ferner wurde zur Verhinderung der Bildung des Styrolhäutchens über der Flüssigkeit das Belichtungsgefäß äußerlich über der Oberfläche des Styrols mit schwarzem Papier umkleidet, sodaß die Lichtstrahlen nur in die Flüssigkeit gelangen konnten und die über der Oberfläche lagernden Styroldämpfe oder die flüssigen Styrolhäutchen nicht von dem Lichte getroffen wurden. Von außen wurde das schwarze Papier noch mit Silberglanzpapier umkleidet, um einer zu großen Erwärmung des Inneren vorzubeugen.

Dank dieser Anordnung bietet uns dieser Versuch ein klares und sehr anschauliches Bild des Polymerisationsvorganges. Die störenden Einflüsse des zweiten Versuchs waren wirklich vollkommen vermieden. Und obgleich hier die Polymerisationsreaktion bedeutend weiter verfolgt wurde, trat dennoch keine Metastyrolausscheidung ein.

Die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werte beziehen sich sowohl auf die während der Belichtungszeiten, als auch auf die in den Dunkelheitspausen gebildeten Metastyrolquantitäten.

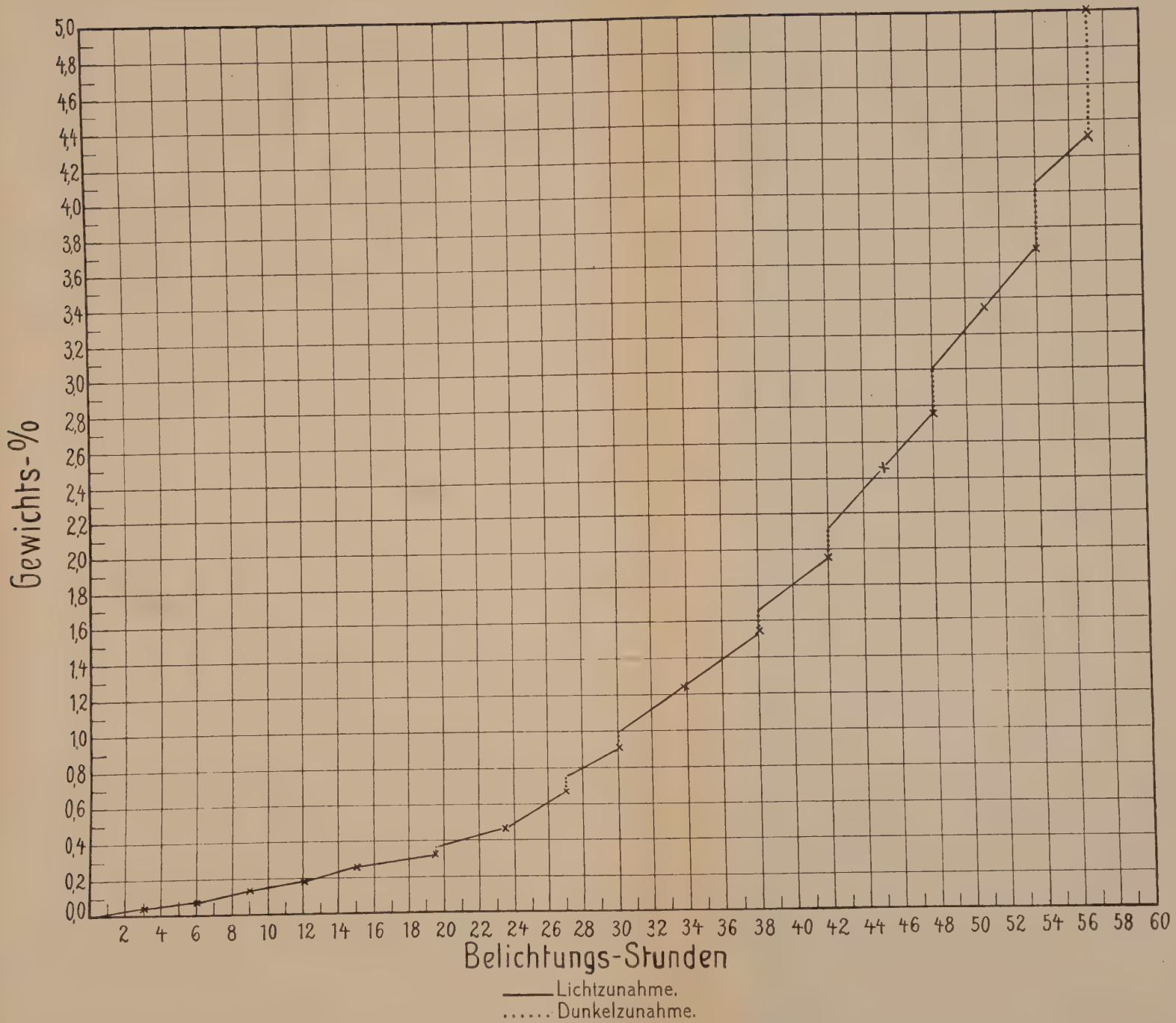
Die Zahlenwerte dieser Tabelle wurden gleichfalls wie im zweiten Versuch auf ein Koordinatensystem übertragen (vergl. Tafel IV). Die ausgezogenen Teile der Kurve bedeuten die Metastyrolbildung während der Belichtungszeiten, die senkrechten punktierten Linien die Metastyrolbildung in den Dunkelheitspausen.

Betrachten wir diese Tabelle und die Kurve, so sehen wir ohne weiteres, daß der Polymerisationsprozeß, erst einmal eingeleitet, sowohl im Lichte, als auch in der Dunkelheit vor sich geht. Wir müssen also unterscheiden die Lichtpolymerisation und die Dunkelpolymerisation.[1]) Beide Vorgänge sind, wenn auch graduell natürlich sehr verschieden, doch ihrem Charakter nach gleich — sie verlaufen beide nicht gleichmäßig in der Zeiteinheit. Im Anfang des Versuchs ist die Reaktionsgeschwindigkeit weit kleiner als im weiteren Verlaufe der Reaktion.

So werden z. B. am ersten Tage in 6 Belichtungsstunden 0,08 %, am neunten Tage in der gleichen Belichtungszeit bereits 0,9 % Metastyrol gebildet; im zweiten Falle also etwa elfmal so viel als im ersten Fall. Ganz das gleiche gilt für die Reaktion in den Dunkelheitspausen; in 18 Stunden Dunkelheit am zweiten Tage 0,01 %, und in der gleich langen

[1]) Auch hier stehen wir im Gegensatz zu den Befunden Lemoines. Während dieser Forscher findet, daß eine Reaktionsnachwirkung im Dunkeln nicht stattfindet, beweisen unsere Versuche gerade das Gegenteil.

	Reaktionsverlauf während der Belichtungszeiten			Reaktionsverlauf in den Dunkelpausen		
	Belichtungszeiten	Z^{25}	Gewichtsprozente an Metastyrol	Dauer der Pausen	Z^{25}	Gewichtsprozente an Metastyrol
1. Tag	0,0 Stunden	50,0 Sekunden	0,00			
	3,0 „	51,5 „	0,04			
	6,0 „	54,0 „	0,08	18 Stunden	54,0 Sekunden	0,08
2. Tag	9,0 Stunden	56,0 Sekunden	0,13			
	12,0 „	58,0 „	0,18	18 Stunden	58,5 Sekunden	0,19
3. Tag	15,0 Stunden	60,0 Sekunden	0,26			
	19,5 „	62,5 „	0,32	16 Stunden	63,0 Sekunden	0,34
4. Tag	23,5 Stunden	67,0 Sekunden	0,47			
	27,0 „	76,0 „	0,67	16 Stunden	78,0 Sekunden	0,73
5. Tag	30,0 Stunden	88,0 Sekunden	0,90	45 Stunden	91,0 Sekunden	0,98
6. Tag	34,0 Stunden	106,0 Sekunden	1,23			
	38,0 „	130,0 „	1,52	16 Stunden	140,0 Sekunden	1,64
7. Tag	42,0 Stunden	166,0 Sekunden	1,95	20 Stunden	180,0 Sekunden	2,10
8. Tag	45,0 Stunden	214,0 Sekunden	2,45			
	48,0 „	248,0 „	2,75	18 Stunden	272,0 Sekunden	2,99
9. Tag	51,0 Stunden	313,0 Sekunden	3,33			
	54,0 „	354,0 „	3,67	18 Stunden	408,0 Sekunden	1,05
10. Tag	57,0 Stunden	446,0 Sekunden	4,30		780.0 Sekunden	ca. 6—7 %


Gewichts-%
5,0
4,8
4,6
4,4
4,2
4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60
Belichtungs-Stunden
Lichtzunahme.
Dunkelzunahme.

Tafel IV.

Dunkelheitspause am neunten Tage 0,38% Metastyrol, also etwa das vierzigfache der ersten Beobachtung.

Diese und alle vorangehenden Versuche haben gezeigt, daß man sich mit Hilfe exakter Viskositätsmessungen ein anschauliches Bild des Polymerisationsvorgangs des Styrols verschaffen kann. Wir sehen, daß diese sowohl im Lichte, wie in der Dunkelheit als auch durch die Wärme bewirkte Reaktion in ihrem Verlaufe von der Mehrzahl der anderen Reaktionen abweicht, und erkennen, daß man berechtigt ist, ihre Sonderstellung auf autokatalytische Einflüsse zurückzuführen.

II. Das flüssige und das kristallinische Distyrol.

Unter dem Namen „Distyrol“ sind zwei Kohlenwasserstoffe bekannt; das flüssige Distyrol (Siedep. 312°) und das feste Distyrol (Schmelzp. 124°).

Das flüssige Distyrol erhielt zuerst E. Erlenmeyer[1]) durch mehrstündiges Erhitzen der Zimtsäure mit wässriger Bromwasserstoffsäure auf 150—240°, ferner auch durch mehrstündiges Erhitzen von Styrol mit konzentrierter Salzsäure auf 170°. Aus diesen beiden Bildungsvorgängen wird gefolgert, daß im ersten Falle die Zimtsäure in Kohlendioxyd und Styrol zerfällt, und daß das letztere sich dann in Distyrol verwandelt.

Auf einem etwas anderen Wege haben Fittig und Erdmann[2]) diesen Kohlenwasserstoff erhalten. Sie kochten Zimtsäure mit 50prozentiger Schwefelsäure und erhielten dabei unter heftiger Kohlendioxydentwicklung neben einer Säure, die sie als Distyrensäure bezeichneten, das Distyrol in recht guter Ausbeute. Diese beiden Forscher haben sich dann eingehend mit dem Distyrol beschäftigt, um seine Bildungsweise und seine Konstitution aufzuklären. Sie wiesen nach, daß bei der Oxydation des Distyrols Bittermandelölgeruch auftritt und daß unter den faßbaren Oxydationsprodukten sonst nur Benzoesäure zu finden sei. Sie zeigten, daß das Distyrol Brom addiert unter Bildung eines Dibromids $C_{16}H_{16}Br_2$, welches bei der Reduktion mit Natriumamalgam wieder Distyrol regenerierte. Beim andauernden Kochen

[1]) Ann. Chem. **135**, 122 (1865).
[2]) Ann. Chem. **216**, 187 (1883).

des Distyrols entstehen Toluol, Styrol und wahrscheinlich Isopropylbenzol. Auf Grund dieser Befunde diskutieren die beiden Forscher verschiedene Formeln und kommen zu dem Schlusse, daß die folgende

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH=CH \quad H \\ \qquad\qquad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5—CH—CH_2 \end{array}$$

die wahrscheinlichste sei. Der Bildungsmechanismus des Distyrols verläuft ihrer Ansicht nach wie folgt: „Ein Molekül der Zimtsäure spaltet unter dem Einflusse der Schwefelsäure und der hohen Temperatur Kohlensäure ab; der Wasserstoff der Karboxylgruppe wird dadurch in Freiheit gesetzt und lagert sich wie Wasserstoff im status nascendi an ein zweites Molekül Zimtsäure an; dadurch wird die doppelte Kohlenstoffbindung in dem letzteren gelöst und die freie Valenz durch den Rest des ersten Moleküls gesättigt. Hierauf folgt eine abermalige Abspaltung von Kohlensäure.“ [1])

Das kristallinische Distyrol.

Das kristallinische Distyrol wurde zuerst von C. Engler und A. Leist[2]) erhalten. Sie unterwarfen zimtsauren Kalk mit essigsaurem Kalk der trocknen Destillation und erhielten neben anderen Produkten einen Kohlenwasserstoff, der bei 117° schmolz. In größerer Menge entsteht dieser Kohlenwasserstoff nach Angaben dieser Autoren, wenn man zimtsauren Kalk für sich allein trocken destilliert. Er ist in der Fraktion (280—320°) enthalten. Auf Grund der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}$ und, wie die Autoren schreiben: „haben wir es demnach höchstwahrscheinlich mit einem Polystyrol, vielleicht mit dem Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \\ \qquad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$$

zu tun.“

[1]) Ann. Chem. **216,** 197 (1883).

[2]) Berl. Ber. **6,** 256 (1873).

Denselben Kohlenwasserstoff gewann auf dem gleichen Wege W. v. Miller[1]) und ferner auch Br. Radsiszewski[2]) beim Überleiten von Dibromstyrol $C_6H_5CHBr—CH_2Br$ (1^1, 1^2-Dibromäthylbenzol) über glühenden Kalk. Jedoch haben weder v. Miller noch Radsiszewski ihn näher untersucht.

Schließlich hat dann Liebermann[3]) das feste Distyrol bei der trocknen Destillation der β-Truxillsäure erhalten, und zwar zum ersten Mal in reiner, bei 124° schmelzender Form. Er hat ferner festgestellt, daß dieser feste Kohlenwasserstoff Brom addiert unter Bildung eines Dibromides $C_{16}H_{16}Br_2$. Hierdurch war erstens bewiesen, daß der Kohlenwasserstoff ungesättigt war, daß er wahrscheinlich nur eine Doppelbindung enthielt und daß sein Molekulargewicht also zum mindesten das doppelte des Styrols betragen mußte. Zur Aufstellung der Strukturformel reichten aber diese Befunde nicht aus.

1. Allgemeiner Teil.

Da wir nun die wahre Natur des Metastyrols erkannt hatten, stellten wir uns auch die Aufgabe, die Konstitution der beiden Distyrole zu erforschen und die Beziehungen dieser Verbindungen zum Styrol zu ergründen. Wir haben daher zunächst das Molekulargewicht der beiden Distyrole nach der Beckmannschen Methode der Siedepunktserhöhung bestimmt und gefunden, daß sie beide die Formel $(C_8H_8)_2 = C_{16}H_{16}$ haben. Die beiden Distyrole sind also tatsächlich isomer. Es fragte sich jetzt nur noch ob sie strukturisomer oder stereoisomer sein würden und welche Formeln ihnen zuzuschreiben seien.

Nimmt man an, daß die Distyrole durch Verkettung zweier Styrolmoleküle entstehen, so lassen sich folgende sieben Strukturformeln konstruieren, in denen die beiden Styrolmoleküle einmal durch eine Doppelbindung (Formeln

[1]) Ann. Chem. **189,** 340 (1877).
[2]) Berl. Ber. **6,** 494 (1873).
[3]) Berl. Ber. **22,** 2255 (1889).

I, II, III), das andere Mal durch einfache Bindung (Formeln IV, V, VI, VII) verkettet sind.

I

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH_2—CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot CH_2—CH \end{array}$$

IV

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH = CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—CH_2—CH_2 \end{array}$$

II

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_6H_5—C—CH_3 \end{array}$$

V

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH = CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—CH—CH_3 \end{array}$$

III

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_6H_5—CH_2—CH \end{array}$$

VI

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—C = CH_2 \end{array}$$

VII

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH_2—CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—C = CH_2. \end{array}$$

Außer diesen sieben Strukturformeln sind dann noch weitere fünf Stereoformeln zu diskutieren, da Körper der Formel I, II, III, IV, V in je zwei Stereoisomeren auftreten können.

Ein Kohlenwasserstoff von der Formel I ist bekannt. Es ist das symmetrische Diphenylbutan (Smp. 39°), das zuerst von Freund und Immerwahr[1]) dargestellt wurde,[2]) und das verschieden ist von den beiden Distyrolen. Diese Formel kam also nicht in Betracht. Eine Entscheidung zwischen den anderen Formeln konnte voraussichtlich durch Oxydationsversuche getroffen werden. Körper der Formel II und III müßten bei der Oxydation Acetophenon, Körper der Formeln IV und V Benzaldehyd liefern. Und würde man

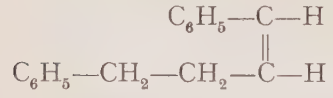
[1]) Berl. Ber. **23**, 2857 (1890).

[2]) Die ihm zuerst beigelegte Formel IV ist von Straus (Ann. Chem. **342**, 213 [1905]) und Klages (Berl. Ber. **37**, 1447 [1904] widerlegt worden.

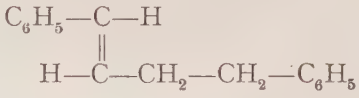
weder Acetophenon noch Benzaldehyd als primäre Oxydationsprodukte erhalten, sondern kompliziert zusammengesetzte Produkte, so kämen wahrscheinlich nur die Formeln VI und VII in Frage.

Als Hauptprodukt der Oxydation des flüssigen Distyrols trat anfangs nur Benzoesäure auf, erst nach vielen erfolglosen Versuchen gelang es uns, auch den Benzaldehyd sowohl durch seinen typischen Geruch als auch durch seine reduzierenden Eigenschaften (Silberspiegelbildung) nachzuweisen. Ebenso glückte es bei der Oxydation des festen Distyrols mit Chromsäure-Schwefelsäuregemisch den Benzaldehyd aufzufinden. Und da nun die Formeln IV und V die Möglichkeit der Bildung von Benzaldehyd veranschaulichen, sind alle anderen Formeln auszuscheiden und diese beiden allein zu berücksichtigen. Eine einfache Überlegung lehrt, daß eine Entscheidung zwischen IV und V durch die Untersuchung der Reduktionsprodukte der Distyrole oder ihrer Dibromide herbeigeführt werden kann. Für den einen Fall, daß die beiden Distyrole stereoisomer im Sinne der Formeln

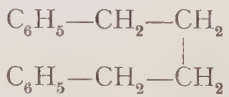
IV



IVa

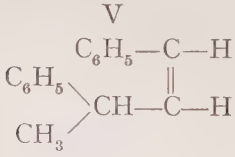


wären, müßten die Reduktionsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe die Formel



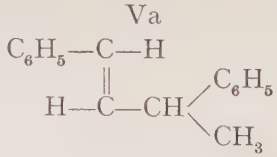
haben, also identisch sein. Für den anderen Fall, daß die beiden Distyrole stereoisomer im Sinne der beiden Formeln

V

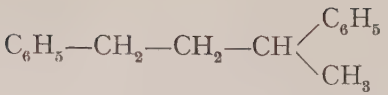


und

Va

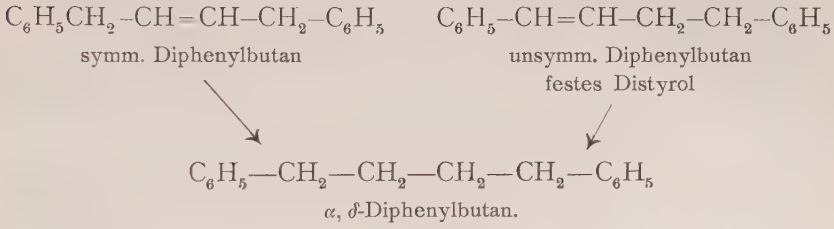


wären, müßten sie das Reduktionsprodukt



liefern. Nur in dem dritten Fall, daß das eine Distyrol nach IV und das andere nach V konstituiert wäre, müßten die Reduktionsprodukte verschieden sein.

Bei der Reduktion des Dibromids des festen Distyrols erhielten wir nun einen kristallinischen, gegen Kaliumpermanganat indifferenten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ (Smp. 52°), der identisch war mit dem Diphenylbutan, das Freund und Immerwahr[1]) bei der Reduktion des symmetrischen Diphenylbutens gewonnen hatten. Hiernach kann also das feste Distyrol nur das unsymmetrische Diphenylbuten sein.



$C_6H_5CH_2-CH=CH-CH_2-C_6H_5$ — symm. Diphenylbutan

$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-C_6H_5$ — unsymm. Diphenylbutan, festes Distyrol

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5$

α,δ-Diphenylbutan.

Im Gegensatz hierzu entsteht bei der Reduktion des flüssigen Distyrols[2]) ein ganz anderer, zwischen 290—295° destillierender Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, der auch gegen Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung indifferent ist, kein Brom addiert und folglich ebenfalls gesättigter Natur ist.

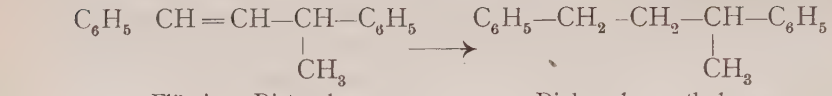
Da nun also einerseits das flüssige Distyrol einen anderen Kohlenwasserstoff liefert ($C_{16}H_{18}$), als das feste Distyrol, und da andererseits das Reduktionsprodukt des letzteren, das α,δ-Diphenylbutan nur in einer einzigen Form existieren

---

[1]) Berl. Ber. **23,** 2857 (1890).

[2]) Dieser Versuch ist schon von Erdmann (Ann. Chem. **216,** 192 (1883) gemacht worden, aber mit negativem Resultat. Durch Anwendung einer höheren Temperatur ist es uns aber geglückt, das Reduktionsprodukt zu erhalten.

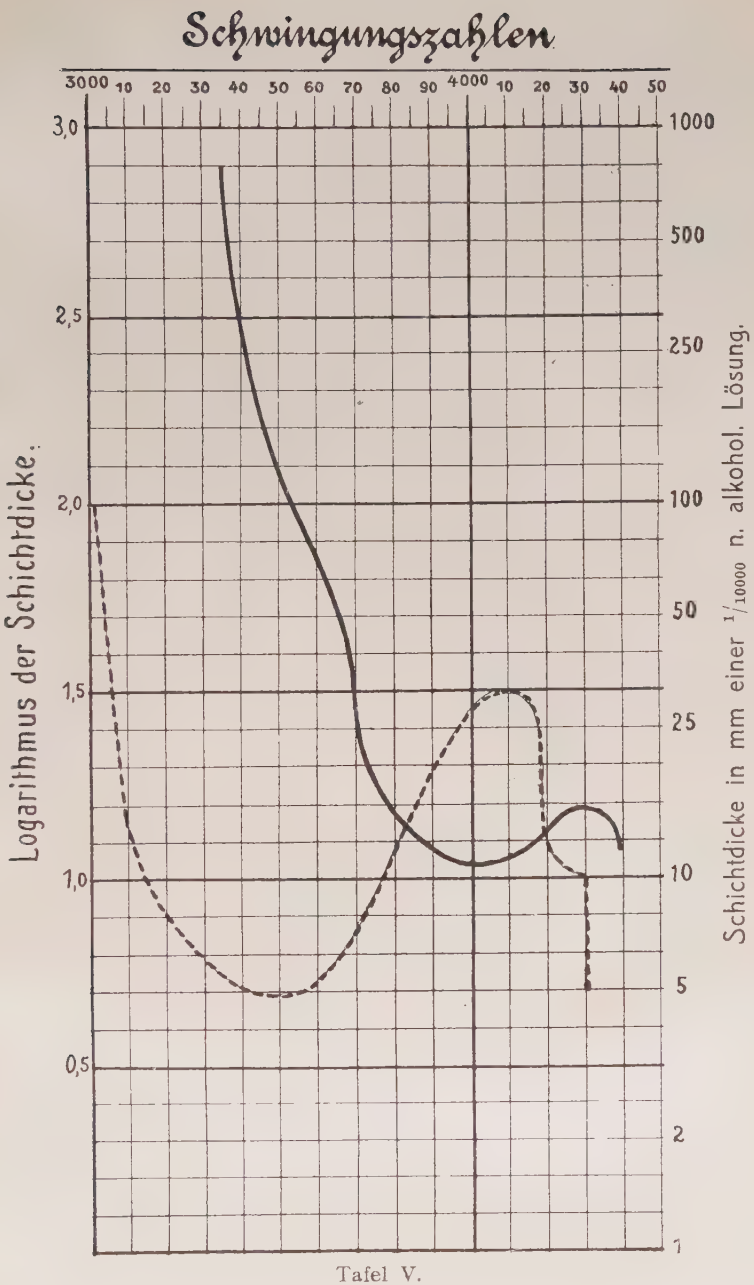
kann, so können die beiden Distyrole nicht etwa stereoisomer sein. Sie sind vielmehr strukturisomer, sodaß für das flüssige Distyrol keine andere, als die Formel I, die eines α-γ-Diphenyl-γ-methyl-α-β-propens übrig bleibt. Sein Reduktionsprodukt ist dann das α-γ-Diphenyl-γ-methylpropan.



Flüssiges Distyrol. α-γ-Diphenyl-γ-methylpropan.

Einen weiteren Beweis für die Strukturisomerie der beiden Distyrole erbrachte man durch die Bestimmung ihrer Absorptionsspektra im Ultraviolett, die von Herrn E. Ebert nach dem Hartley-Balyschen Verfahren für stufenweise fortschreitende Änderung der Schichtendicken von $^{n}/_{10000}$ alkoholischen Lösungen ausgeführt wurden. Aus der beiliegenden Tafel (V), in welcher die Grenzen der Absorptionsbänder (ausgedrückt in Schwingungszahlen) als Abszissen und die Logarithmen der Schichtdicken der Lösungen als Ordinaten eingetragen sind, ersieht man, daß die hieraus konstruierten Schwingungskurven der beiden Distyrole ganz verschieden sind. Die Kurve des flüssigen Distyrols (ausgezogene Linie) besitzt ein sehr flaches Band in der Region von $^{1}/\lambda = 3700—4050$ mit dem Boden bei $^{1}/\lambda = 4000$; die Kurve des festen Distyrols (punktierte Linie) zeigt ein außerordentlich breites und tiefes Band in der Region von $^{1}/\lambda = 3050—4100$ mit dem Boden bei $^{1}/\lambda = 3450$. Da nun nach neueren bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen von H. Stobbe und E. Ebert stereoisomere Äthylenderivate Absorptionsbänder von stets gleichem Charakter liefern, und da ferner strukturisomere Äthylenabkömmlinge Bänder von sehr differentem Charakter haben, ergibt sich, daß die beiden Distyrole zweifellos strukturisomer sein müssen.

Gegen eine Stereoisomerie der beiden Distyrole spricht ferner die Tatsache, daß sich das flüssige Distyrol nicht in das feste Distyrol umlagern läßt, weder durch längeres Er-


Schwingungszahlen
3000 10 20 30 40 50 60 70 80 90 4000 10 20 30 40 50
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
1000
500
250
100
50
25
10
5
2
1
Logarithmus der Schichtdicke.
Schichtdicke in mm einer 1/10000 n. alkohol. Lösung.

Tafel V.

hitzen noch durch Einwirkung des Lichtes auf seine Chloroform- bezw. Benzollösung bei Abwesenheit oder Gegenwart von Brom oder Jod als Katalysatoren.

Nachdem auf diese Weise die Konstitution der beiden Ditstyrole sicher festgestellt worden war, blieb uns nur noch übrig, ihre Beziehungen zum Styrol zu erforschen. Erlenmeyer[1]) hat gezeigt, daß das Styrol in Gegenwart von Salzsäure bei höherer Temperatur in flüssiges Distyrol übergeht. Auch unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure (1 Gewichtsteil) und Eisessig (9 Gewichtsteile) geht diese Umwandlung vor sich. Hiernach war es nicht ausgeschlossen, daß sich das monomere Styrol auch ohne irgendwelche chemische Zusätze in Distyrol verwandeln lassen könnte, sodaß also das Distyrol als einfacheres Polymerisationsprodukt, vielleicht als ein Zwischenprodukt der Reaktion Styrol → Metastyrol aufzufassen sei.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Produkte der verschiedenen Polymerisationsstadien des Styrols, sowohl die durch Einwirkung des Lichts als auch die durch Wärme gebildeten, einer sorgfältigen Destillation unterworfen. Bei diesen Destillationen wurde aber niemals Distyrol, sondern stets nur Styrol erhalten, ganz gleich, ob wir von gelatineartigen oder glasartigen Produkten ausgegangen waren. Man könnte nun die Behauptung aufstellen, daß sich das Distyrol bei der Destillation in Styrol zersetzt. Um auch diesen letzten Einwand zu entkräften, haben wir Gemische verschiedener Anteile von Distyrol und Styrol hergestellt und diese dann fraktioniert destilliert. Immer ließen sich die beiden Bestandteile des Gemisches auf Grund ihrer sehr abweichenden Siedepunkte glatt von einander trennen, ohne daß irgendwelche Zersetzung zu beobachten gewesen wäre.

Hierdurch war also auf mehrfachen Wegen bewiesen, daß die beiden Distyrole nicht bei der Polymerisation des Styrols entstehen, und demnach auch nicht als direkte

[1]) Ann. Chem. **135,** 122 [(1865)].

Polymerisationsprodukte des Styrols aufgefaßt werden dürfen; und weiter wird hierdurch erklärt, daß die bereits erwähnte Bildung des flüssigen Distyrols aus dem monomeren Styrol, bei Gegenwart von konzentrierten Säuren, keine einfache Reaktion ist, sondern daß hier vielmehr zwei miteinander gekuppelte Reaktionen hintereinander verlaufen. Die erste ist eine Addition der Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure an Styrol, die nach den eingehenden Untersuchungen J. Schramms[1]) zum α-Chloräthylbenzol führt.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + HCl = C_6H_5 \cdot CHCl—CH_3.$$

Die zweite Reaktion ist eine Kondensation von 1 Mol. Chloräthylbenzol mit 1 Mol. Styrol unter Wiederabspaltung von Chlorwasserstoffsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH = CH_2 \\ + C_6H_5—CHCl—CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5—CH = CH + HCl \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5—CH—CH_3 \end{matrix}$$

Gerade diese Deutung des Reaktionsverlaufes scheint uns ein weiterer Beweis für die Formel des flüssigen Distyrols zu sein und ferner auch eine Erklärung dafür, daß das feste Distyrol, das ja nur aus einem β-Chloräthylbenzol $C_6H_5—CH_2—CH_2Cl$ entstehen könnte, tatsächlich nicht erhalten worden ist.

2. Experimenteller Teil.

Das flüssige Distyrol.

(α,γ-Diphenyl-γ-methyl-α,β-propen).

$$C_6H_5—CH = CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H—C_6H_5$$

Das flüssige Distyrol wurde nach der Vorschrift von Fittig und Erdmann[2]) dargestellt. Wir haben den Angaben dieser Forscher nichts hinzuzufügen. Sein Molekulargewicht war bisher nur durch Bestimmung seiner Dampf-

[1]) Berl. Ber. **26,** 1709 (1893).

[2]) Ann. Chem. **216,** 187 (1883).

dichte ermittelt. Wir haben es nach der Beckmannschen Methode der Siedepunktserhöhung in Tetrachlorkohlenstofflösung bestimmt.

Tetrachlorkohlenstoff; mol. Erhöhung: 48.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	M.-G. ber. $(C_8H_8)_2$
21,2	0,1534	0,170	200	
21,2	0,4641	0,520	204	208
21,2	0,6007	0,665	206	

Einwirkung von Brom auf das flüssige Distyrol. Gewinnung des α-β-dibrom-α-γ-diphenyl-γ-methylpropans.

$$C_6H_5—CHBr—CHBr—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—C_6H_5$$

In der Hoffnung, zwei verschiedene Dibromide zu erhalten, haben wir das Brom einmal im Sonnenlicht, das andere Mal aber unter Ausschluß des Lichts auf das flüssige Distyrol einwirken lassen. Wir lösten je 2 g Distyrol in je 25 g Schwefelkohlenstoff und gaben zu jeder Portion 1,5 g Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, tropfenweise hinzu. Im Licht und unter Eiskühlung erfolgte die Bromaddition sehr schnell (in ca. 15 Minuten) unter schwacher Entwicklung von Bromwasserstoff. In der Dunkelheit unter Eiskühlung verlief der Prozeß dagegen sehr langsam. Fast drei Stunden waren notwendig, um 1,5 g Brom zu entfärben. Die beiden Reaktionsprodukte wurden getrennt, aber auf die gleiche Weise verarbeitet und das Dibromid aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. In beiden Fällen resultierte das schon von Erdmann erhaltene Distyroldibromid (Smp. 102°). Ein Gemisch der unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Dibromide zeigte denselben Schmelzpunkt. Sie waren mithin identisch.

Gewinnung des α-γ-Diphenyl-γ-methylbutans.

$$C_6H_5—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Je 3 g flüssiges Distyrol (α-γ-Diphenyl-γ-methyl-α-β-propen), 3 g roter Phosphor und 18 g Jodwasserstoffsäure wurden in 2 Röhren eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nachdem der Inhalt der beiden Röhren mit Wasser versetzt und zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit schwefliger Säure geschüttelt worden war, extrahierte man die organische Substanz mit Äther. Das nach dem Abdunsten der getrockneten Ätherlösung hinterbleibende hellgelbe dünnflüssige Öl blieb flüssig, selbst in einem Äther-kohlensäure-Gemisch. Bei der fraktionierten Destillation erhielt man zuerst einen reichlichen Vorlauf, dann aber das konstant bei 295° siedende α-γ-Diphenyl-γ-methylpropan in Form eines hellgelben Öles.

0,2058 g Sbst.: 0,6890 g CO_2; 0,1620 g H_2O.
0,2326 g Sbst.: 0,7779 g CO_2: 0,1820 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$:	Ber.	C 91,4		H 8,6	
	Gef.	C 91,30	91,21	H 8,80	8,75.

Das α-γ-Diphenyl-methyl-α-β-propan ist beständig gegen Kaliumpermanganatlösung im Gegensatz zum flüssigen Distyrol.

Oxydation des flüssigen Distyrols.

Zur Oxydation dieses Körpers kamen die verschiedensten Methoden in Anwendung, von denen jedoch nur die folgende befriedigende Resultate lieferte. Das flüssige Distyrol wurde direkt tropfenweise mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch versetzt. Hierbei trat ein intensiver Benzaldehydgeruch auf. Sobald dieser Geruch deutlich wahrnehmbar war, wurde das Oxydationsgemisch in Sodalösung gegossen und gleich darauf ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde auf das Verhalten gegen ammoniaka-

lische Silberlösung geprüft. Es trat hierbei eine prächtige Silberspiegelbildung ein. Sowohl der Geruch als die Silberspiegelbildung bewiesen, daß Benzaldehyd als primäres Oxydationsprodukt gebildet wurde. Das so leicht durch sein Semikarbazon zu charakterisierende Acetophenon war nicht entstanden.

Das feste Distyrol.

α-δ-Diphenyl-*α-β*-buten.

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—C_6H_5.$$

Engler u. Leist[1]) berichten, daß bei der Destillation des zimtsauren Kalks das feste Distyrol in beträchtlicher Menge entstände. Trotzdem wir genau nach ihren Angaben gearbeitet haben, erhielten wir aus 1000 g des Kalksalzes doch nur etwa 1,5 g des reinen Kohlenwasserstoffs. Wir haben beobachtet, daß das bei der trockenen Destillation gebildete Rohöl zwischen 130 bis über 300°, übergeht und das alle Fraktionen, sowohl die von 130—200° als auch die von 200—300°, beim längeren Stehen, Distyrolkristalle ausscheiden. Zur Erhöhung der Ausbeute verfährt man am besten so, daß man die Fraktion zwischen 200—300° nochmals destilliert, und dann die aus dem Destillat ausgeschiedenen festen Massen von dem anhaftenden Öl auf Tontellern befreit und wie zuerst aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Das feste Distyrol schmilzt bei 124°.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedemethode.

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; mol. Erhöhung 48.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.	M.-G.-ber. $(C_8H_8)_2$
17,2	0,1483	0,210	199	208
17,2	0,3374	0,475	201	

[1]) Berl. Ber. **6**, 256, (1873).

Das feste Distyrol entwickelt bei Einwirkung des Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisches einen deutlichen Benzaldehydgeruch. Das aus der Oxydationsflüssigkeit ausgeätherte Öl gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen prächtigen Silberspiegel.

Reduktion des Dibromids des festen Distyrols.

Gewinnung des α-δ-Diphenylbutans.

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—C_6H_5.$$

1,5 g des nach Liebermanns[1]) Angaben hergestellten Dibromids (Smp. 238°), welchem nach unseren Untersuchungen nunmehr die Formel

$$C_6H_5—CHBr—CHBr—CH_2—CH_2—C_6H_5$$

zukommt, wurden in verdünntem Alkohol gelöst bezw. suspendiert und mit 4prozentigem Natriumamalgam unter andauerndem Rühren reduziert. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde vom Quecksilber abgegossen und die klare Lösung bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols eingedampft. Das dem Verdampfungsrückstand durch Äther entzogene anfangs ölige, später feste Diphenylbutan schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 52°. Dieses Diphenylbutan ist identisch mit demjenigen Kohlenwasserstoff, der nach Freund und Immerwahr[2]) und Straus[3]) bei der Reduktion des symmetrischen Diphenylbutens

$$C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH_2—C_6H_5$$

entsteht. Wir haben den Kohlenwasserstoff auch auf dem letzten Wege bereitet und uns durch Schmelzpunktsbestimmungen seines Gemisches von der Identität überzeugen können.

---

[1]) Berl. Ber. **22**, 2255 (1889).
[2]) Berl. Ber. **23**, 2857 (1890).
[3]) Ann. Chem. **342**, 213 (1905).

Anhang.

Bevor die Konstitution der beiden Distyrole bewiesen war, versuchten wir auf zwei verschiedenen synthetischen Wegen eine Entscheidung zwischen den sieben theoretisch möglichen Formeln herbeizuführen.

I. Unter der Annahme, daß eins der Distyrole die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5—C—CH_3 \end{array}$$

besäße, würde man einen solchen Kohlenwasserstoff auf folgendem Wege erhalten können. Man müßte das Acetophenon mit Natriumamalgam reduzieren, in dem erhaltenen Pinakon

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C\cdot(OH)—CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5—C\cdot(OH)—CH_3 \end{array}$$

die beiden Hydroxyle durch Brom ersetzen und das gewonnene Dibrom-Dimethylstilben

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CBr—CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5\cdot CBr—CH_3 \end{array}$$

mit einem der beiden bekannten Bromide der beiden Distyrole identifizieren.

Die Gewinnung des Pinakons[1]) bereitet keine Schwierigkeit, wohl aber dessen Überführung in das Dibromid. Nach vielen erfolglosen Versuchen gelang es endlich das Dibromid zu erhalten, auf einem allerdings bis jetzt unbekannten Wege.

---

[1]) Emmerling-Engler, Berl. Ber. **4,** 147 (1871); **6,** 1005 (1873).

Trägt man nämlich das Pinakon in Acetylbromid ein, so tritt unter Bromwasserstoffentwicklung eine heftige Reaktion ein. Wenn diese nachgelassen, erfolgt auf Zugabe von Phosphorpentabromid die Bildung des gewünschten Bromids. Wahrscheinlich ist der Reaktionsverlauf folgender: Durch das Acetylbromid werden die beiden Hydroxyle unter Bildung von Bromwasserstoff zunächst acetyliert.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot COH—CH_3 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot COH—CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3—COBr \\ \\ CH_3—COBr \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(O—CO \cdot CH_3)—CH_3 \\ \\ C_6H_5 \cdot C(O—CO \cdot CH_3)—CH_3 \end{array} + 2\,BrH$$

und dann werden durch das Phosphorpentabromid die Essigsäurereste durch Brom substituiert.

Das auf diese Weise erhaltene Dibromid war aber nicht identisch mit einem der beiden Bromide der Distyrole.

II. Der andere Weg zur Gewinnung des Dimethylstilbens oder eines seiner Isomeren wäre der folgende: man mußte nach Grignard aus α-Bromäthylbenzol und Magnesium das Magnesiumbromäthylbenzol herstellen und hierauf Acetophenon einwirken lassen. Man würde dann nach folgender Gleichung:

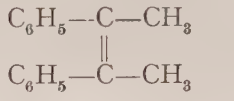
$$C_6H_5—CH(MgBr)—CH_3 + C_6H_5—C(=O)—CH_3$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5—C(OMgBr_2)—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—CH—CH_3 \end{array}$$

ein Produkt erhalten, das durch Wasser zu einem tertiären Alkohol

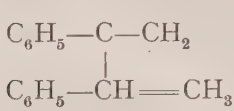
$$\begin{array}{l} C_6H_5—C(OH)—CH_3{}^{**} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—CH^{*}—CH_3 \end{array}$$

zersetzt würde; dieser Alkohol müßte dann bei der Destillation einen der beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe



(Formel II)

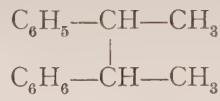
oder



(Formel IV)

liefern.

Die Reaktionen verliefen aber nicht nach der Voraussetzung. Wir gewannen anstatt der ungesättigten Kohlenwasserstoffe das bereits bekannte Diphenyldimethyläthan

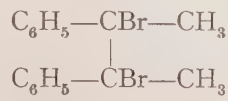


n befriedigender Ausbeute. Das Acetophenon haben wir vollkommen unverändert zurückerhalten.

Experimentelles.

Das Dibromdimethylstilben.

(α-β-Diphenyl-α-β-dimethyl-α-β-dibromäthan.)



Darstellung: Zu 4 g Acetophenonpinakon, nach dem Verfahren von Emmerling und Engler[1]) dargestellt, wurden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Gefäße 20 g Acetylbromid hinzugegeben. Unter starker Erwärmung und Bromwasserstoffentwicklung löste sich das Pinakon auf. Nach der Abkühlung wurde rasch ein Überschuß von Phosphorpentabromid eingetragen. Hierbei entwickelte sich abermals Bromwasserstoff. Das anfangs gelbe Reaktionsgemisch färbte

[1]) Berl. Ber. **4**, 147 (1871); **6**, 1005 (1878).

sich zunächst tief rot und später, nach zwölfstündigem Stehen, grün. Beim Eingießen in eine verdünnte Sodalösung schied sich ein grünes Öl ab, das bald zu einer halbfesten Masse erstarrte. Aus Alkohol umkristallisiert, schieden sich feine seideglänzende Nädelchen des Dibromides aus, die bei 140—145° unter Zersetzung schmolzen.

0,1119 g Sbst.: 01138 g AgBr.

$C_{16}H_{16}Br_2$: Ber. Br 43,46%
Gef. Br 43,28%.

Das Dibromid ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zusammenfassung.

I. Metastyrol.

1. Das Metastyrol entsteht aus Styrol unter dem Einfluß von Licht oder Wärme.

2. Das reine Metastyrol ist eine weiße kolloide Substanz, die sich leicht pulverisieren läßt, und in Benzol, Styrol, Nitrobenzol, in Tetrachlorkohlenstoff und in geschmolzenem Naphtalin löslich ist.

3. Die bisher als Metastyrol bezeichneten Präparate anderer Konsistenz sind nichts anderes als Lösungen des Metastyrols in Styrol oder umgekehrt. So besteht z. B. das gelatinöse, gallertartige, durchsichtige Präparat aus gleichen Gewichtsteilen Styrol und Metastyrol; und das glasartige Präparat aus ca. 25% Styrol und 75% Metastyrol.

4. Das Metastyrol ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff, indifferent gegen Brom und Permanganat. Es zerfällt bei der Destillation glatt in Styrol und ist daher als ein Polymerisationsprodukt des Styrols anzusprechen. Sein Molekulargewicht hat sich seiner kolloiden Eigenschaften wegen nicht auf ebullioskopischem Wege bestimmen lassen. Trotzdem wurde der Versuch gemacht, Konstitutionsformeln für $(C_8H_8)_4$ und $(C_8H_8)_x$ auf Grund des chemischen Verhaltens und seiner Eigenschaften aufzustellen.

5. Da die innere Reibung der Lösungen von Metastyrol in Styrol zunimmt mit der Menge des gelösten Stoffes, war es möglich, den Polymerisationsvorgang des Styrols bezw. die Geschwindigkeit der Metastyrolbildung durch Viskositätsbestimmungen messend zu verfolgen.

6. Diese Messungen wurden ausgeführt einerseits bei der durch die Wärme, andrerseits bei den durch die ultravioletten Strahlen einer Quarzlampe hervorgerufenen Polymerisierungen.

7. Die Polymerisationsreaktion verläuft nicht gleichmäßig in der Zeiteinheit, sondern hat in ihren späteren Stadien eine größere Geschwindigkeit als zu Anfang. Man ist daher berechtigt, sie als eine autokatalytische Reaktion zu bezeichnen.

8. Das einmal durch Lichtstrahlen erregte Styrol polymerisiert sich auch in der Dunkelheit ohne Wärmezufuhr weiter. Der Dunkelprozeß hat aber auch den gleichen Charakter wie der Lichtprozeß.

II. Das flüssige und das feste Distyrol.

9. Die bisher unter diesen Namen bekannten Kohlenwasserstoffe (Sdp. 312° und Schmelzp. 124°) haben auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen tatsächlich die Formel $C_{16}H_{16}$.

10. Die beiden Distyrole sind auf Grund ihres Verhaltens bei der Oxydation und bei der Reduktion als zwei ungesättigte strukturisomere Verbindungen erkannt.

11. Das flüssige Distyrol ist, wie schon R. Fittig und E. Erdmann vermuteten, das α-γ-Diphenyl-γ-methyl-α-β-propen:

$$C_6H_5—CH=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C_6H_5$$

12. Das feste Distyrol ist dagegen das unsymmetrische α-δ-Diphenyl-α-β-buten:

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—C_6H_5.$$

Vita.

Ich, Georg Posnjak, mosaischer Konfession, bin am 18./30. März 1882 als Sohn des Fabrikbesitzers W. G. Posnjak in Mohilew (Rußland) geboren. Ich besuchte zunächst das städtische Realgymnasium zu Königsberg i. Ostpr., sodann das Klassische Gymnasium zu Nischny-Nowgorod, welches ich im Jahre 1902 mit dem Zeugnis der Reife absolvierte, und bezog darauf die Universitäten Berlin und Moskau. Im Frühjahr 1905 wurde ich an der Universität Leipzig immatrikuliert, woselbst ich mich dem Studium der Chemie zuwandte. Das Verbandsexamen legte ich am 25. Juli 1907 ab.